

Our Ref.:
KON-1847

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x
In re Application of: :
T. Mori :
Serial No.: :
Filed: Concurrently herewith :
For: PRINTING METHOD EMPLOYING :
PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE MATERIAL :
- - - - -x


December 30, 2003

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,


MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
475 Park Avenue South
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No. JP2003-013269 filed January 22, 2003.

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月22日
Date of Application:

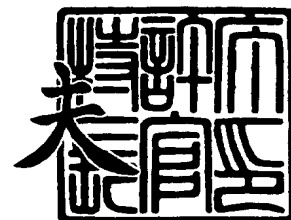
出願番号 特願2003-013269
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-013269]

出願人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):

2003年10月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3082963

6312

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2551469

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41N 1/14
B41N 3/08 101
B41F 7/32

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 森 孝博

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版材料を用いた印刷方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に画像形成層を有する印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法において、該画像形成層の少なくとも一部は湿し水若しくは湿し水とインクで除去可能であり、且つ、印刷中に湿し水をフィルタを用いて濾過しながら循環して使用することを特徴とする印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【請求項 2】 前記画像形成層は、疎水化前駆体微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 記載の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【請求項 3】 前記疎水化前駆体微粒子が、熱可塑性微粒子または親油性素材を内包するマイクロカプセルであることを特徴とする請求項 2 記載の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【請求項 4】 前記フィルタは、除去可能な粒子径の指標としての濾過精度が前記疎水化前駆体微粒子の平均粒径以下のものであることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【請求項 5】 前記フィルタは、ゼータ電位による吸着濾過能力を有するものであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【請求項 6】 前記フィルタは、限外濾過方式を用いたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【請求項 7】 画像形成が、印刷機上で赤外線レーザー露光により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法に関する。特に詳しくは、コンピュータ・トゥー・プレート（CTP）方式により画像形成が可能な印刷版材料を用いた印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

印刷データのデジタル化に伴い、安価で取り扱いが容易でPS版と同等の印刷適性を有したCTPが求められている。特に近年、特別な薬剤による現像処理が不要であって、ダイレクトイメージング（DI）機能を備えた印刷機にも適用可能な、いわゆるプロセスレスプレートへの期待が高まっている。

【0003】

プロセスレスプレートの画像形成方式のひとつとして有力であるのが赤外線レーザー記録であり、大きく分けて、後述する無処理タイプ、アブレーションタイプと熱融着画像層機上現像タイプの三種の記録方法が存在する。

【0004】

無処理タイプとしては、例えば、特許第3064807号明細書、特許第3206297号明細書等に記載されているような、熱により親油化する架橋した親水性樹脂層を有するものが挙げられる。このタイプはプロセスレスプレートの理想系ではあるが、画像形成後の親水性と親油性との差をつけ難く、画像部のインク着肉が不十分である、非画像部の地汚れが問題となる等の多くの問題を有している。

【0005】

アブレーションタイプとしては、例えば、特開平8-507727号、同6-186750号、同6-199064号、同7-314934号、同10-58636号、同10-244773号の各公報に記載されているものである。これらは、例えば、基材上に親水性層と親油性層とをいずれかの層を表層として積層し、画像形成層としたものである。表層が親水性層であれば、画像様に露光し、親水性層をアブレートさせて画像様に除去して親油性層を露出することで画像部を形成することができる。ただし、アブレートした表層の飛散物による露光装置

内部の汚染が問題となるため、親水性層上にさらに水溶性の保護層を設けてアブレートした表層の飛散を防止し、印刷機上で保護層とともにアブレートした表層を除去する機上現像方式も提案されている。アブレーションタイプは、親水性層と親油性層とを個別に設計することが可能であるため、画像形成後の画像部のインク着肉不良や非画像部の地汚れ等は大きな問題とならないが、一般的に感度が低く、画像のエッジ部分にがさつきを生じる場合もあり、画質や解像度も不十分である。

【 0 0 0 6 】

これに対して、熱融着画像層機上現像タイプとしては、(1) (i) 平版ベースの親水性表面上における、熱の影響下で合体可能でありそして親水性結合剤中に分散された疎水性熱可塑性重合体粒子を含んでなる像形成層、および(ii) 光を熱に転換可能であって該像形成層またはその隣接層の中に含まれた化合物を含んでなる像形成要素を像通りに露光し、(2) そしてかくして得られる像通りに露光された像形成要素を印刷機の印刷シリンダー上に設置しそして印刷シリンダーを回転させながら水性湿し液および／またはインキを該像形成層に供給することにより該要素を現像する段階を含んでなる平版印刷版の製造方法(特許文献1)、(1) (i) 平版ベースの親水性表面上における、熱の影響下で合体可能でありそして親水性結合剤中に分散された疎水性熱可塑性重合体粒子を含んでなる像形成層、および(ii) 光を熱に転換可能であって該像形成層またはその隣接層の中に含まれた化合物を含んでなる像形成要素を印刷機の印刷シリンダー上に設置し、(2) 該像形成要素をレーザーまたはLEDにより像通りに露光し、(3) 該印刷シリンダーを回転させながら水性湿し液および／またはインキを該像形成層に供給することによりこのようにして得られた像通りに露光された像形成要素を現像する段階を含んでなる平版印刷版の製造方法(特許文献2)が知られている。これらの技術では、親水性層もしくはアルミ砂目上に画像形成層に熱可塑性微粒子と水溶性の結合剤とを用いており、アブレーションタイプよりも高感度で、かつ、画質や解像度も良好である。

【 0 0 0 7 】

又、より耐刷力を高めた印刷システムとして、親水性表面を上にも有する平版ベ

ース上に像形成層を含む感熱性像形成材料であって、前記層は疎水性熱可塑性ポリマー粒子及び親水性（水溶性、水分散性、アルカリ分散性又はアルカリ可溶性）ポリマー結合材、及び所望により赤外線吸収化合物を含む感熱性像形成材料において、前記疎水性ポリマー粒子がアミド、ウレタン、メタクリロニトリル、クロトニトリル、ビニリデンシアナイド、イソシトシン、ピロリドン、ピペラジン、シアノメチル、シアノエチル、シアノプロピル、シアノアリール等々からなる群から選択される構造化合基を含む感熱性像形成材料が知られている（特許文献3）。

【0008】

このように、現状で十分な印刷性能を有すると考えられるプロセスレスプレートは少なからず機上現像することによって画像形成を行うものであると言える。機上現像は印刷機上で、版胴に取り付けられた露光後の印刷版材料の版面に、版胴を回転させながら水ローラーやインクローラーを接触させて、湿し水やインクを用いて画像形成層の一部を除去するものである。また、さらに版胴とブランケット胴とを接触させて画像形成層の一部を除去しても良い。この時、インク中に混入した画像形成層は徐々にブランケットを介して印刷用紙へと移動していくため、画像形成層が過度に着色していない限りは特に大きな問題とはならない。

【0009】

これに対して、湿し水中に混入した画像形成層は湿し水中に蓄積され、長期の印刷作業を続けた場合には印刷条件に変化を生じる懸念を有している。通常、湿し水はインクエマルジョンや紙粉等が混入するため、印刷中には循環しつつフィルタを用いて濾過されている。しかし、前述の特許文献1や特許文献2には機上現像される画像形成層に粒径90 nmの熱可塑性微粒子を含有させることが記載され、さらには、特許文献3には粒径65 nmの熱可塑性微粒子を含有させることが記載されており、通常行われている湿し水の濾過ではこのような微粒子が湿し水中に混入することは考慮されていない。

【0010】

したがって、通常の湿し水の濾過しか行っていない印刷機で機上現像を行うプロセスレスプレート、特に疎水化前駆体微粒子を含有する画像形成層を有するプ

ロセスレスプレートを長期間使用し続けた場合には、湿し水組成が変化して印刷条件が変動する懸念があると言える。

【 0 0 1 1 】

一方、湿し水中の浮遊物の目詰まりによるフィルタ交換を必要とせず、かつまた、湿し水中へのインキ蓄積を防止可能にする、湿し水舟から湿し水を流入させる中継タンクから、湿し水冷却循環タンクを経て前記湿し水舟へ戻される湿し水を浄化する湿し水浄化装置が公知であり、濾過装置としてセラミックス製でクロスフロー方式の限外濾過膜を使用している（特許文献 4）。また、電位吸着フィルタ装置によって、湿し水に含まれるインキ、紙粉や油などの微粒子成分を吸着除去し、更に活性炭フィルタ装置によって、脱色および脱臭して、湿し水を廃棄することなくリサイクルする技術も知られている（特許文献 5）。しかしながらこれらは、印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法に関するものではない。

【 0 0 1 2 】

【特許文献 1】

特許 2 9 3 8 3 9 7 号明細書

【 0 0 1 3 】

【特許文献 2】

特許 2 9 3 8 3 9 8 号明細書

【 0 0 1 4 】

【特許文献 3】

特開 2 0 0 2 - 2 5 1 0 0 5 号公報

【 0 0 1 5 】

【特許文献 4】

特開 2 0 0 2 - 5 9 5 3 1 号公報

【 0 0 1 6 】

【特許文献 5】

特開 2 0 0 0 - 3 5 1 1 9 3 号公報

【 0 0 1 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、湿し水を循環して使用しても、安定した印刷条件を維持することが可能な印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法を提供することである。

【0018】**【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は下記的手段により達成できた。

【0019】

1) 基材上に画像形成層を有する印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法において、該画像形成層の少なくとも一部は湿し水若しくは湿し水とインクで除去可能であり、且つ、印刷中に湿し水をフィルタを用いて濾過しながら循環して使用することを特徴とする印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【0020】

2) 前記画像形成層は、疎水化前駆体微粒子を含有することを特徴とする 1) 項記載の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【0021】

3) 前記疎水化前駆体微粒子が、熱可塑性微粒子または親油性素材を内包するマイクロカプセルであることを特徴とする 2) 項記載の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【0022】

4) 前記フィルタは、除去可能な粒子径の指標としての濾過精度が前記疎水化前駆体微粒子の平均粒径以下のものであることを特徴とする 2) 項又は 3) 項記載の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【0023】

5) 前記フィルタは、ゼータ電位による吸着濾過能力を有するものであることを特徴とする 1) 項乃至 4) 項のいずれか 1 項記載の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【0024】

6) 前記フィルタは、限外濾過方式を用いたものであることを特徴とする 1) 項乃至 4) 項のいずれか 1 項記載の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【0025】

7) 画像形成が、印刷機上で赤外線レーザー露光により形成されたものであることを特徴とする 1) 項乃至 6) 項のいずれか 1 項記載の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【0026】

【発明の実施の形態】

本発明は、基材上に画像形成層を有する印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法において、該画像形成層の少なくとも一部は湿し水若しくは湿し水とインクで除去可能であり、且つ、印刷中に湿し水をフィルタを用いて濾過しながら循環して使用することを特徴とする印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法である。

【0027】

湿し水の濾過方法としては、湿し水が常にフィルタを経由して印刷機へ供給されるような方式であってもよく、また、印刷機へ供給する経路とは別に、湿し水がフィルタを経由して循環するような方式であってもよく、両者を合わせた方式であってもよい。

【0028】

本発明の印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法に用いられる印刷版材料としては、画像形成層の一部が印刷機上で湿し水を用いて除去され得るものであれば特に限定されない。例えば、上述の保護層を有するアブレーションタイプの印刷版材料も用いることが可能であるが、本発明においては、疎水化前駆体微粒子を含有する画像形成層を有する印刷版材料を用いることが好ましい。

【0029】

〔疎水化前駆体微粒子〕

疎水化前駆体微粒子とは、赤外レーザー露光等によって発生する熱により、親

油性画像部を形成することのできる微粒子であれば、特に限定されるものではないが、その中でも熱可塑性微粒子または親油性素材を内包するマイクロカプセルであることが好ましい。

【0030】

[熱可塑性微粒子]

熱可塑性微粒子としては、熱溶融性微粒子、熱融着性微粒子として当該技術分野で公知の素材を挙げることができる。熱可塑性微粒子としての好ましい粒径の範囲は、50 nm～5 μ mであり、80 nm～2 μ mがより好ましく、100 nm～1 μ mがさらに好ましい。

【0031】

(熱溶融性微粒子)

熱溶融性微粒子とは、熱可塑性素材の中でも特に溶融した際の粘度が低く、一般的にワックスとして分類される素材で形成された微粒子である。物性としては、軟化点40℃以上120℃以下、融点60℃以上150℃以下であることが好ましく、軟化点40℃以上100℃以下、融点60℃以上120℃以下であることが更に好ましい。融点が60℃未満では保存性が問題であり、融点が300℃よりも高い場合はインク着肉感度が低下する。

【0032】

使用可能な素材としては、例えば、パラフィン、ポリオレフィン、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、脂肪酸系ワックス等が挙げられる。これらは分子量800から10000程度のものであり、また乳化しやすくするためにこれらのワックスを酸化し、水酸基、エステル基、カルボキシル基、アルデヒド基、ペルオキシド基などの極性基を導入することもできる。更には、軟化点を下げたり作業性を向上させるためにこれらのワックスに、例えば、ステアロアミド、リノレンアミド、ラウリルアミド、ミリステルアミド、硬化牛脂肪酸アミド、パルミトアミド、オレイン酸アミド、米糖脂肪酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド又はこれらの脂肪酸アミドのメチロール化物、メチレンビスステラロアミド、エチレンビスステラロアミドなどを添加することも可能である。又、クマロン-インデン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、キ

シレン樹脂、ケトン樹脂、アクリル樹脂、アイオノマー、これらの樹脂の共重合体も使用することができる。

【0033】

これらの中でも、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、脂肪酸系ワックスの何れかを含有することが好ましい。これらの素材は融点が比較的低く、溶融粘度も低いため、高感度の画像形成を行うことができる。又、これらの素材は潤滑性を有するため、印刷版材料の表面に剪断力が加えられた際のダメージが低減し、擦りキズ等による印刷汚れ耐性が向上する。

【0034】

又、熱溶融性微粒子は水に分散可能であることが好ましく、その平均粒径は0.01~10 μm であることが好ましく、より好ましくは0.1~3 μm である。平均粒径が0.01 μm よりも小さい場合、熱溶融性微粒子を含有する層の塗布液を後述する多孔質な親水性層上に塗布した際に、熱溶融性微粒子が親水性層の細孔中に入り込んだり、親水性層表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。熱溶融性微粒子の平均粒径が10 μm よりも大きい場合には、解像度が低下する。

【0035】

また、熱溶融性微粒子は内部と表層との組成が連続的に変化していたり、もしくは異なる素材で被覆されていてもよい。被覆方法は、公知のマイクロカプセル形成方法、ゾルゲル法等が使用できる。

【0036】

構成層中での熱溶融性微粒子の含有量としては、層全体の1~90質量%が好ましく、5~80質量%がさらに好ましい。

【0037】

(熱融着性微粒子)

熱融着性微粒子としては、熱可塑性疎水性高分子重合体微粒子が挙げられ、該熱可塑性疎水性高分子重合体粒子の軟化温度に特定の上限はないが、温度は高分子重合体微粒子の分解温度より低いことが好ましい。また、高分子重合体の重量平均分子量 (M_w) は10,000~1,000,000の範囲であることが好

ましい。

【0038】

高分子重合体微粒子を構成する高分子重合体の具体例としては、例えば、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレンーブタジエン共重合体等のジエン（共）重合体類、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体等の合成ゴム類、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートー（２－エチルヘキシルアクリレート）共重合体、メチルメタクリレートーメタクリル酸共重合体、メチルアクリレートー（N－メチロールアクリルアミド）共重合体、ポリアクリロニトリル等の（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸（共）重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニループロピオン酸ビニル共重合体、酢酸ビニルーエチレン共重合体等のビニルエステル（共）重合体、酢酸ビニルー（２－エチルヘキシルアクリレート）共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン等及びそれらの共重合体が挙げられる。これらのうち、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸（共）重合体、ビニルエステル（共）重合体、ポリスチレン、合成ゴム類が好ましく用いられる。

【0039】

高分子重合体微粒子は、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、気相重合法等、公知の何れの方法で重合された高分子重合体からなるものでもよい。溶液重合法又は気相重合法で重合された高分子重合体を微粒子化する方法としては、高分子重合体の有機溶媒に溶解液を不活性ガス中に噴霧、乾燥して微粒子化する方法、高分子重合体を水に非混和性の有機溶媒に溶解し、この溶液を水又は水性媒体に分散、有機溶媒を留去して微粒子化する方法等が挙げられる。又、何れの方法においても、必要に応じ重合あるいは微粒子化の際に分散剤、安定剤として、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコール等の界面活性剤やポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を用いてもよい。また、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等を含有させても良い。

【0040】

又、熱融着性微粒子は水に分散可能であることが好ましく、その平均粒径は0.01~10 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.1~3 μ mである。平均粒径が0.01 μ mよりも小さい場合、熱融着性微粒子を含有する層の塗布液を後述する多孔質な親水性層上に塗布した際に、熱融着性微粒子が親水性層の細孔中に入り込んだり、親水性層表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。熱融着性微粒子の平均粒径が10 μ mよりも大きい場合には、解像度が低下する。

【0041】

又、熱融着性微粒子は内部と表層との組成が連続的に変化していたり、もしくは異なる素材で被覆されていてもよい。被覆方法は公知のマイクロカプセル形成方法、ゾルゲル法等が使用できる。

【0042】

構成層中の熱融着性微粒子の含有量としては、層全体の1~90質量%が好ましく、5~80質量%がさらに好ましい。

【0043】

[マイクロカプセル]

マイクロカプセルとしては、例えば特開2002-2135号公報や特開2002-19317号公報に記載されている親油性素材を内包するマイクロカプセルを挙げることができる。

【0044】

親油性素材としては、好ましくは疎水性樹脂であり、具体例としては、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、アルキド樹脂、キシレン樹脂、尿素樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂が挙げられる。

【0045】

疎水性樹脂としては、赤外線レーザー露光による熱で軟化又は熔融するものがより好ましい。さらに熱により架橋する樹脂であればより好ましい。このことから、エポキシ基、メチロール基等の熱反応性基を有する樹脂が好ましい。

【0046】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものであり、このような性質を有するマイクロカプセルの壁材に使用可能な素材としては、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。マイクロカプセル壁に熱反応性官能基を有する化合物を導入しても良い。

【0047】

マイクロカプセルは平均径で0.1~10 μ mであることが好ましく、0.3~5 μ mであることがより好ましく、0.5~3 μ mであることがさらに好ましい。マイクロカプセルの壁の厚さは径の1/100~1/5であることが好ましく、1/50~1/10であることがより好ましい。マイクロカプセルの含有量は画像形成層全体の5~100質量%であり、20~95質量%であることが好ましく、40~90質量%であることがさらに好ましい。

【0048】

その他、マイクロカプセルの壁材となる素材、およびマイクロカプセルの製造方法は公知の素材および方法を用いることができる。たとえば、「新版マイクロカプセル その製法・性質・応用」（近藤保、小石真純著／三共出版株式会社発行）に記載されているか、引用されている文献に記載されている公知の素材および方法を参考にすることができる。

【0049】

〔湿し水の循環及び湿し水の濾過に用いるフィルタ〕

湿し水の循環装置及び循環方法としては、公知の種々の方法を用いることができるが、特に、特開2000-351193号公報や特開2002-59531号公報に記載の技術を好ましく用いることができる。

【0050】

又、湿し水の濾過に用いるフィルタとしては、除去可能な粒子径の指標としての濾過精度が前記疎水化前駆体微粒子の平均粒径以下のものであることが好ましい。フィルタの種類としては、特に限定されるものではなく、また、種々の方式

のフィルタを用いて良い。例えば、特開平7-117215号公報、特開平8-132754号公報、特開平9-239947号公報、特開平10-175284号公報、特開平10-175285号公報、特開平10-296002号公報、特開2001-205019号公報、特開2001-260310号公報等に記載されている方式を用いることができる。

【0051】

本発明の好ましい態様のひとつとしては、フィルタがゼータ電位による吸着濾過能力を有するものであるという態様が挙げられる。このようなフィルタは液中の帯電している微粒子を電荷によって吸着して補足することが可能であり、フィルタの物理的な孔よりも小さい微粒子まで除去することが可能である。このようなフィルタとしては、例えば、キュノ社製のゼータプラスシリーズを挙げることができる。ゼータプラスには濾過精度が0.1～0.2 μm というグレードまであり、本発明で用いられる疎水化前駆体微粒子の好ましい範囲のほとんどをカバーすることが可能である。

【0052】

このようなゼータ電位による吸着濾過能力を有するフィルタは、他のフィルタと組み合わせて使用してもよく、例えば、特開2000-351193号公報に記載されているように、活性炭を用いたフィルタと併用しても良い。

【0053】

本発明の好ましいもうひとつの好ましい態様として、フィルタが限外濾過方式を用いたものであるという態様が挙げられる。限外濾過方式のフィルタを用いることで、本発明で用いられる疎水化前駆体微粒子の好ましい範囲のすべてをカバーすることが可能である。

【0054】

このような濾過装置としては特開2002-59531号公報に記載されているような、セラミック製でクロスフロー方式の限外濾過膜を用いた装置を好ましく用いることができ、具体的には、三原菱重エンジニアリング社製の湿し水浄化装置：リキッドスルーSSS MKIIを挙げることができる。

【0055】

〔赤外線レーザー露光による画像形成〕

本発明に係る平版印刷版材料の画像形成は、赤外線レーザーによる露光によって画像形成を行うことが好ましい。より具体的には、赤外及び／または近赤外領域で発光する、すなわち700～1500nmの波長範囲で発光するレーザーを使用した走査露光が好ましい。レーザーとしてはガスレーザーを用いてもよいが、近赤外領域で発光する半導体レーザーを使用することが特に好ましい。

【0056】

走査露光に好適な装置としては、半導体レーザーを用いてコンピュータからの画像信号に応じて印刷版材料表面に画像を形成可能な装置であればどのような方式の装置であってもよい。

【0057】

一般的には、

(1) 平板状保持機構に保持された印刷版材料に一本もしくは複数本のレーザービームを用いて2次元的な走査を行って印刷版材料全面を露光する方式、

(2) 固定された円筒状の保持機構の内側に、円筒面に沿って保持された印刷版材料に、円筒内部から一本もしくは複数本のレーザービームを用いて円筒の周方向（主走査方向）に走査しつつ、周方向に直角な方向（副走査方向）に移動させて印刷版材料全面を露光する方式、

(3) 回転体としての軸を中心に回転する円筒状ドラム表面に保持された印刷版材料に、円筒外部から一本もしくは複数本のレーザービームを用いてドラムの回転によって周方向（主走査方向）に走査しつつ、周方向に直角な方向（副走査方向）に移動させて印刷版材料全面を露光する方式があげられる。

【0058】

本発明に関しては、特に(3)項記載の走査露光方式が好ましく、特に印刷機上で露光を行う装置においては、(3)項記載の露光方式が用いられる。

【0059】

印刷版材料としては、基材上のいずれかの層、例えば、画像形成層又はその隣接層に光熱変換素材を含有することが好ましい。

【0060】

《光熱変換素材》

光熱変換素材としては下記のような素材を含有することができる。

【0061】

(赤外吸収色素)

一般的な赤外吸収色素であるシアニン系色素、クロコニウム系色素、ポリメチン系色素、アズレニウム系色素、スクワリウム系色素、チオピリリウム系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素などの有機化合物、フタロシアニン系、ナフトロシアニン系、アゾ系、チオアミド系、ジチオール系、インドアニリン系の有機金属錯体などが挙げられる。具体的には、特開昭63-139191号、特開昭64-33547号、特開平1-160683号、特開平1-280750号、特開平1-293342号、特開平2-2074号、特開平3-26593号、特開平3-30991号、特開平3-34891号、特開平3-36093号、特開平3-36094号、特開平3-36095号、特開平3-42281号、特開平3-97589号、特開平3-103476号等の各公報に記載の化合物が挙げられる。これらは一種又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

【0062】

(顔料)

顔料としては、カーボン、グラファイト、金属、金属酸化物等が挙げられる。カーボンとしては、特にファーネスブラックやアセチレンブラックの使用が好ましい。粒度(d50)は100nm以下であることが好ましく、50nm以下であることが更に好ましい。

【0063】

(グラファイト)

グラファイトとしては、粒径が0.5 μ m以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下の微粒子を使用することができる。

【0064】

(金属)

金属としては、粒径が0.5 μ m以下、好ましくは100nm以下、更に好ま

しくは 50 nm 以下の微粒子であれば何れの金属であっても使用することができる。形状としては球状、片状、針状等何れの形状でも良い。特にコロイド状金属微粒子 (Ag、Au 等) が好ましい。

【0065】

(金属酸化物)

金属酸化物としては、可視光域で黒色を呈している素材、または素材自体が導電性を有するか、半導体であるような素材を使用することができる。前者としては、黒色酸化鉄 (Fe_3O_4) や、前述の二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物が挙げられる。後者としては、例えば、Sb をドーピングした SnO_2 (ATO)、Sn を添加した In_2O_3 (ITO)、 TiO_2 、 TiO_2 を還元した TiO (酸化窒化チタン、一般的にはチタンブラック) などが挙げられる。又、これらの金属酸化物で芯材 (BaSO_4 、 TiO_2 、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ 等) を被覆したものも使用することができる。これらの粒径は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは 100 nm 以下、更に好ましくは 50 nm 以下である。

【0066】

これらの光熱変換素材のうち、二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物がより好ましい素材として挙げられ、具体的には、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sb、Ba から選ばれる二種以上の金属からなる複合金属酸化物である。これらは、特開平 8-27393 号公報、特開平 9-25126 号公報、特開平 9-237570 号公報、特開平 9-241529 号公報、特開平 10-231441 号公報等に記載されている方法により製造することができる。

【0067】

本発明に用いる複合金属酸化物としては、特に Cu-Cr-Mn 系または Cu-Fe-Mn 系の複合金属酸化物であることが好ましい。Cu-Cr-Mn 系の場合には、6 価クロムの溶出を低減させるために、特開平 8-27393 号公報に記載されている処理を施すことが好ましい。これらの複合金属酸化物は添加量に対する着色、つまり、光熱変換効率が良好である。

【0068】

これらの複合金属酸化物は、平均一次粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、平均一次粒子径が $0.01\sim0.5\ \mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。平均一次粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、添加量に対する光熱変換能がより良好となり、平均一次粒子径が $0.01\sim0.5\ \mu\text{m}$ の範囲とすることで添加量に対する光熱変換能がより良好となる。ただし、添加量に対する光熱変換能は、粒子の分散度にも大きく影響を受け、分散が良好であるほど良好となる。したがって、これらの複合金属酸化物粒子は、層の塗布液に添加する前に、別途公知の方法により分散して、分散液（ペースト）としておくことが好ましい。平均一次粒子径が 0.01 未満となると分散が困難となるため好ましくない。分散には適宜分散剤を使用することができる。分散剤の添加量は複合金属酸化物粒子に対して $0.01\sim5$ 質量%が好ましく、 $0.1\sim2$ 質量%がより好ましい。

【0069】

これらの複合金属酸化物の添加量としては、添加層に対して $0.1\sim50$ 質量%であり、 $1\sim30$ 質量%が好ましく、 $3\sim25$ 質量%がより好ましい。

【0070】

本発明に係る平版印刷版材料は、基材上に画像形成層を有することが必須であるが、その他の層、例えば、下層、親水性層等を有してよい。

【0071】

〔画像形成層〕

前記した疎水化前駆体微粒子を含有する画像形成層には、さらに水溶性素材を含有することができる。水溶性素材を含有することにより、印刷機上で湿し水やインクを用いて未露光部の画像形成層を除去する際に、その除去性を向上させることができる。

【0072】

水溶性素材としては、親水性層に含有可能な素材として挙げた水溶性樹脂を用いることもできるが、本発明の画像形成層としては、糖類を用いることが好ましく、特にオリゴ糖を用いることが好ましい。オリゴ糖は水に速やかに溶解するため、印刷装置上での未露光部の画像形成層の除去も非常に速やかとなり、特別な除去操作を意識することなく、通常のPS版の刷出し操作と同様の操作で刷出す

ことで除去可能であり、刷出しの損紙が増加することもない。また、オリゴ糖は親水性層の親水性を低下させる懸念もなく、親水性層の良好な印刷適性を維持することができる。オリゴ糖は水に可溶の一般に甘みを有する結晶性物質で、数個の単糖がグリコシド結合によって脱水縮合したものである。オリゴ糖は糖をアグリコンとする一種の α -グリコシドであるから、酸で容易に加水分解されて単糖を生じ、生成する単糖の分子数によって二糖、三糖、四糖、五糖などに分類される。本発明におけるオリゴ糖とは、二糖～十糖までのものをいう。

【0073】

これらのオリゴ糖は、還元基の有無によって、還元性オリゴ糖と非還元性オリゴ糖とに大別され、又単一の単糖から構成されているホモオリゴ糖と、2種類以上の単糖から構成されているヘテロオリゴ糖にも分類される。オリゴ糖は、遊離状又は配糖類として天然に存在し、又多糖の酸又は酵素による部分加水分解によっても得られる。この他酵素によるグリコシル転移によっても種々のオリゴ糖が生成する。

【0074】

オリゴ糖は通常雰囲気中では水和物として存在することが多い。又、水和物と無水物とでは融点が異なり、例を挙げると表1に示す通りである。

【0075】

【表1】

オリゴ糖種類	融点(°C)	
	水和物	無水物
ラフィノース：三糖	80(5水和物)	118
トレハロース：二糖	97(2水和物)	215
マルトース：二糖	103(1水和物)	108
ガラクトース：二糖	119(1水和物)	167
スクロース：二糖	—	182
ラクトース：二糖	201(1水和物)	252

【0076】

本発明では、糖類を含有する層を水溶液で塗布形成することが好ましいため、

水溶液から形成された場合は、層中に存在するオリゴ糖が水和物を形成するオリゴ糖である場合は、その融点は水和物の融点であると考えられる。このように、比較的低融点を有しているため、熱溶融微粒子が溶融する温度範囲や熱融着微粒子が融着する温度範囲でオリゴ糖も溶融し、熱溶融微粒子の多孔質親水性層への溶融浸透や熱融着微粒子の融着といった画像形成を妨げることがない。

【0077】

オリゴ糖の中でもトレハロースは、比較的高純度の高い状態のものが工業的に安価に入手可能であり、水への溶解度が高いにもかかわらず、吸湿性は非常に低く、機上現像性及び保存性共に非常に良好である。

【0078】

又、オリゴ糖水和物を熱溶融させて水和水を除去した後に凝固させると（凝固後短時間のうちは）無水物の結晶となるが、トレハロースは水和物よりも無水物の融点が100℃以上も高いことが特徴的である。これは赤外線露光で熱溶融し、再凝固した直後は露光済部は高融点で溶融しにくい状態となることを意味し、バンディング等の露光時の画像欠陥を起こしにくくする効果がある。本発明の目的を達成するには、オリゴ糖の中でも特にトレハロースが好ましい。

【0079】

構成層中のオリゴ糖の含有量としては、層全体の1～90質量%が好ましく、10～80質量%がさらに好ましい。

【0080】

〔親水性層〕

本発明の平版印刷版材料の親水性層に用いられる素材は、下記のようなものが挙げられる。

【0081】

（親水性層マトリクスを形成する素材）

親水性層マトリクスを形成する素材としては、金属酸化物が好ましい。金属酸化物としては、金属酸化物微粒子を含むことが好ましく、例えば、コロイダルシリカ、アルミナゾル、チタニアゾル、その他の金属酸化物のゾルが挙げられる。該金属酸化物微粒子の形態としては、球状、針状、羽毛状、その他の何れの形態

でも良く、平均粒径としては、3～100 nmであることが好ましく、平均粒径が異なる数種の金属酸化物微粒子を併用することもできる。又、粒子表面に表面処理がなされていても良い。

【0082】

上記金属酸化物微粒子は、その造膜性を利用して結合剤としての使用が可能である。有機の結合剤を用いるよりも親水性の低下が少なく、親水性層への使用に適している。

【0083】

本発明では、上記の中でも特にコロイダルシリカが好ましく使用できる。コロイダルシリカは、比較的低温の乾燥条件であっても造膜性が高いという利点があり、良好な強度を得ることができる。本発明で用いることのできるコロイダルシリカとしては、後述するネックレス状コロイダルシリカ、平均粒径20 nm以下の微粒子コロイダルシリカを含むことが好ましく、さらに、コロイダルシリカはコロイド溶液としてアルカリ性を呈することが好ましい。

【0084】

本発明に用いられるネックレス状コロイダルシリカとは、一次粒子径がnmのオーダーである球状シリカの水分散系の総称である。本発明に用いられるネックレス状コロイダルシリカとは、一次粒粒子径が10～50 nmの球状コロイダルシリカが50～400 nmの長さに結合した「パールネックレス状」のコロイダルシリカを意味する。パールネックレス状（即ち真珠ネックレス状）とは、コロイダルシリカのシリカ粒子が連なって結合した状態のイメージが、真珠ネックレスの様な形状をしていることを意味している。ネックレス状コロイダルシリカを構成するシリカ粒子同士の結合は、シリカ粒子表面に存在する $-SiOH$ 基が脱水結合した $-Si-O-Si-$ と推定される。ネックレス状のコロイダルシリカとしては、具体的には日産化学工業（株）製の「スノーテックス-PS」シリーズなどが挙げられ、製品名としては「スノーテックス-PS-S（連結した状態の平均粒子径は110 nm程度）」、「スノーテックス-PS-M（連結した状態の平均粒子径は120 nm程度）」及び「スノーテックス-PS-L（連結した状態の平均粒子径は170 nm程度）」があり、これらにそれぞれ対応する酸

性の製品が「スノーテックス-P S-S-O」、「スノーテックス-P S-M-O」及び「スノーテックス-P S-L-O」である。

【0085】

ネックレス状コロイダルシリカを添加することにより、層の多孔性を確保しつつ、強度を維持することが可能となり、親水性層マトリクス of 多孔質化材として好ましく使用できる。これらの中でも、アルカリ性である「スノーテックス P S-S」、「スノーテックス P S-M」、「スノーテックス P S-L」を用いると、親水性層の強度が向上し、また、印刷枚数が多い場合でも地汚れの発生が抑制され、特に好ましい。

【0086】

また、コロイダルシリカは、粒子径が小さいほど結合力が強くなることが知られており、本発明では平均粒径が20 nm以下であるコロイダルシリカを用いることが好ましく、3～15 nmであることが更に好ましい。又、前述のようにコロイダルシリカの中ではアルカリ性のものが、地汚れ発生を抑制する効果が高く特に好ましい。平均粒径がこの範囲にあるアルカリ性のコロイダルシリカとしては、例えば、日産化学社製の「スノーテックス-20（粒子径10～20 nm）」、「スノーテックス-30（粒子径10～20 nm）」、「スノーテックス-40（粒子径10～20 nm）」、「スノーテックス-N（粒子径10～20 nm）」、「スノーテックス-S（粒子径8～11 nm）」、「スノーテックス-XS（粒子径4～6 nm）」が挙げられる。

【0087】

平均粒径が20 nm以下であるコロイダルシリカは、前述のネックレス状コロイダルシリカと併用することで、形成する層の多孔質性を維持しながら、強度をさらに向上させることが可能となり、特に好ましい。

【0088】

平均粒径が20 nm以下であるコロイダルシリカ／ネックレス状コロイダルシリカの比率は95／5～5／95が好ましく、70／30～20／80がより好ましく、60／40～30／70が更に好ましい。

【0089】

本発明において、親水性層マトリクス構造の多孔質化材として、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満の多孔質金属酸化物粒子を含有することができる。多孔質金属酸化物粒子としては、以下に記載の多孔質シリカ又は多孔質アルミノシリケート粒子もしくはゼオライト粒子を好ましく用いることができる。

【0090】

〈多孔質シリカ多孔質シリカ又は多孔質アルミノシリケート粒子〉

多孔質シリカ粒子は、一般に湿式法又は乾式法により製造される。湿式法では、ケイ酸塩水溶液を中和して得られるゲルを乾燥、粉碎するか、もしくは中和して析出した沈降物を粉碎することで得ることができる。乾式法では、四塩化珪素を水素と酸素と共に燃焼し、シリカを析出することで得られる。これらの粒子は製造条件の調整により、多孔性や粒径を制御することが可能である。多孔質シリカ粒子としては、湿式法のゲルから得られるものが特に好ましい。

【0091】

多孔質アルミノシリケート粒子は、例えば、特開平10-71764号に記載されている方法により製造される。即ち、アルミニウムアルコキシドと珪素アルコキシドを主成分として加水分解法により合成された非晶質な複合体粒子である。粒子中のアルミナとシリカの比率は1:4~4:1の範囲で合成することが可能である。又、製造時にその他の金属のアルコキシドを添加して3成分以上の複合体粒子として製造したものも本発明に使用できる。これらの複合体粒子も製造条件の調整により多孔性や粒径を制御することが可能である。

【0092】

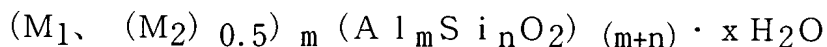
粒子の多孔性としては、細孔容積で 0.5ml/g 以上であることが好ましく、 0.8ml/g 以上であることがより好ましく、 $1.0\sim 2.5\text{ml/g}$ であることが更に好ましい。細孔容積は、塗膜の保水性と密接に関連しており、細孔容積が大きいほど保水性が良好となって印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広がるが、 2.5ml/g よりも大きくなると粒子自体が非常に脆くなるため塗膜の耐久性が低下する。逆に、細孔容積が 0.5ml/g 未満の場合には、印刷性能がやや不十分となる場合がある。

【0093】

〈ゼオライト粒子〉

ゼオライトは、結晶性のアルミノケイ酸塩であり、細孔径が0.3～1 nmの規則正しい三次元網目構造の空隙を有する多孔質体である。天然及び合成ゼオライトを合わせた一般式は、次のように表される。

【0094】



ここで、 M_1 、 M_2 は交換性のカチオンであって、 M_1 は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Tl^+ 、 Me_4N^+ (TMA)、 Et_4N^+ (TEA)、 Pr_4N^+ (TPA)、 $C_7H_{15}N^{2+}$ 、 $C_8H_{16}N^{2+}$ 等であり、 M_2 は Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 $C_8H_{18}N^{2+}$ 等である。又、 $n \geq m$ であり、 m/n の値つまりは Al/Si 比率は1以下となる。 Al/Si 比率が高いほど交換性カチオンの量が多く含まれるため極性が高く、従って親水性も高い。好ましい Al/Si 比率は0.4～1.0であり、更に好ましくは0.8～1.0である。 x は整数を表す。

【0095】

本発明で使用するゼオライト粒子としては、 Al/Si 比率が安定しており、又粒径分布も比較的シャープである合成ゼオライトが好ましく、例えばゼオライトA： $Na_{12} (Al_{12} Si_{12} O_{48}) \cdot 27 H_2O$ ； Al/Si 比率1.0、ゼオライトX： $Na_{86} (Al_{86} Si_{106} O_{384}) \cdot 264 H_2O$ ； Al/Si 比率0.811、ゼオライトY： $Na_{56} (Al_{56} Si_{136} O_{384}) \cdot 250 H_2O$ ； Al/Si 比率0.412等が挙げられる。

【0096】

Al/Si 比率が0.4～1.0である親水性の高い多孔質粒子を含有することで、親水性層自体の親水性も大きく向上し、印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広がる。又、指紋跡の汚れも大きく改善される。 Al/Si 比率が0.4未満では親水性が不十分であり、上記性能の改善効果が小さくなる。

【0097】

また、本発明の印刷版材料の親水性層マトリクス構造は、層状粘土鉱物粒子を含有することができる。該層状鉱物粒子としては、例えば、カオリナイト、ハロイサイト、タルク、スメクタイト（モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトラ

イト、サボナイト等)、バーミキュライト、マイカ(雲母)、クロライトといった粘土鉱物及び、ハイドロタルサイト、層状ポリケイ酸塩(カネマイト、マカタイト、アイアライト、マガディアイト、ケニヤアイト等)等が挙げられる。特に、単位層(ユニットレイヤー)の電荷密度が高いほど極性が高く、親水性も高いと考えられる。好ましい電荷密度としては0.25以上、更に好ましくは0.6以上である。このような電荷密度を有する層状鉱物としては、スメクタイト(電荷密度0.25~0.6;陰電荷)、バーミキュライト(電荷密度0.6~0.9;陰電荷)等が挙げられる。特に、合成フッ素雲母は粒径等安定した品質のものを入手することができ好ましい。又、合成フッ素雲母の中でも、膨潤性であるものが好ましく、自由膨潤であるものが更に好ましい。

【0098】

又、上記の層状鉱物のインターカレーション化合物(ピラードクリスタル等)や、イオン交換処理を施したもの、表面処理(シランカップリング処理、有機バインダとの複合化処理等)を施したものも使用することができる。

【0099】

平板状層状鉱物粒子のサイズとしては、層中に含有されている状態で(膨潤工程、分散剥離工程を経た場合も含めて)、平均粒径(粒子の最大長)が1 μ m未満であり、平均アスペクト比が50以上であることが好ましい。粒子サイズが上記範囲にある場合、薄層状粒子の特徴である平面方向の連続性及び柔軟性が塗膜に付与され、クラックが入りにくく乾燥状態で強靱な塗膜とすることができる。また、粒子物を多く含有する塗布液においては、層状粘土鉱物の増粘効果によって、粒子物の沈降を抑制することができる。粒子径が上記範囲より大きくなると、塗膜に不均一性が生じて、局所的に強度が弱くなる場合がある。又、アスペクト比が上記範囲以下である場合、添加量に対する平板状の粒子数が少なくなり、増粘性が不十分となり、粒子物の沈降を抑制する効果が低減する。

【0100】

層状鉱物粒子の含有量としては、層全体の0.1~30質量%であることが好ましく、1~10質量%であることがより好ましい。特に膨潤性合成フッ素雲母やスメクタイトは少量の添加でも効果が見られるため好ましい。層状鉱物粒子は

、塗布液に粉体で添加してもよいが、簡便な調液方法（メディア分散等の分散工程を必要としない）でも良好な分散度を得るために、層状鉱物粒子を単独で水に膨潤させたゲルを調製した後、塗布液に添加することが好ましい。

【0101】

本発明の親水性層マトリクスにはその他の添加素材として、ケイ酸塩水溶液も使用することができる。ケイ酸Na、ケイ酸K、ケイ酸Liといったアルカリ金属ケイ酸塩が好ましく、そのSiO₂/M₂O比率はケイ酸塩を添加した際の塗布液全体のpHが13を超えない範囲となるように選択することが無機粒子の溶解を防止する上で好ましい。

【0102】

また、金属アルコキシドを用いた、いわゆるゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機-無機ハイブリッドポリマーも使用することができる。ゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機-無機ハイブリッドポリマーの形成については、例えば、「ゾルーゲル法の応用」（作花済夫著／アグネ承風社発行）に記載されているか、又は本書に引用されている文献に記載されている公知の方法を使用することができる。

【0103】

また、本発明においては、水溶性樹脂を含有してもよい。水溶性樹脂としては、例えば、多糖類、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、ビニル系重合体ラテックス、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の樹脂が挙げられるが、本発明に用いられる水溶性樹脂としては、多糖類を用いることが好ましい。

【0104】

多糖類としては、デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸、プルランなどが使用可能であるが、特にメチルセルロース塩、カルボキシメチルセルロース塩、ヒドロキシエチルセルロース塩等のセルロース誘導体が好ましく、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩がより好ましい。これは、親水

性層に多糖類を含有させることにより、親水性層の表面形状を好ましい状態形成する効果が得られるためである。

【0105】

親水性層の表面は、PS版のアルミ砂目のように0.1～20 μ mピッチの凹凸構造を有することが好ましく、この凹凸により保水性や画像部の保持性が向上する。このような凹凸構造は、親水性層マトリクスに適切な粒径のフィラーを適切な量含有させて形成することも可能であるが、親水性層の塗布液に前述のアルカリ性コロイダルシリカと前述の水溶性多糖類とを含有させ、親水性層を塗布、乾燥させる際に相分離を生じさせて形成することがより良好な印刷適性を有する構造を得ることができ、好ましい。

【0106】

凹凸構造の形態（ピッチ及び表面粗さなど）は、アルカリ性コロイダルシリカの種類及び添加量、水溶性多糖類の種類及び添加量、その他添加材の種類及び添加量、塗布液の固形分濃度、ウェット膜厚、乾燥条件等で適宜コントロールすることが可能である。

【0107】

本発明において、親水性マトリクス構造部に添加される水溶性樹脂は、少なくともその一部が水溶性の状態のまま、水に溶出可能な状態で存在することが好ましい。水溶性の素材であっても、架橋剤等によって架橋し、水に不溶の状態になると、その親水性は低下して印刷適性を劣化させる懸念があるためである。又、さらにカチオン性樹脂を含有しても良く、カチオン性樹脂としては、例えば、ポリエチレンアミン、ポリプロピレンポリアミン等のようなポリアルキレンポリアミン類又はその誘導体、第3級アミノ基や第4級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、ジアクリルアミン等が挙げられる。カチオン性樹脂は、微粒子状の形態で添加しても良く、例えば、特開平6-161101号に記載のカチオン性マイクロゲルが挙げられる。

【0108】

また、本発明に係る親水性層の塗布液には、塗布性改善等の目的で水溶性の界面活性剤を含有させることができ、Si系、又はF系等の界面活性剤を使用する

ことができるが、特に Si 元素を含む界面活性剤を使用することが印刷汚れを生じる懸念がなく、好ましい。該界面活性剤の含有量は、親水性層全体（塗布液としては固形分）の 0.01～3 質量%が好ましく、0.03～1 質量%が更に好ましい。

【0109】

また、本発明に係る親水性層には、リン酸塩を含むことができる。本発明では、親水性層の塗布液がアルカリ性であることが好ましいため、リン酸塩としてはリン酸三ナトリウムやリン酸水素二ナトリウムとして添加することが好ましい。リン酸塩を添加することで、印刷時の網の目開きを改善する効果が得られる。リン酸塩の添加量としては、水和物を除いた有効量として、0.1～5 質量%が好ましく、0.5～2 質量%が更に好ましい。

【0110】

また、後述する光熱変換素材を含有することもできる。光熱変換素材としては、粒子状素材の場合は粒径が 1 μ m 未満であることが好ましい。

【0111】

〈粒径が 1 μ m 以上の無機粒子もしくは無機素材で被覆された粒子〉

本発明で用いることのできる無機粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなど、公知の金属酸化物粒子を用いることができるが、塗布液中での沈降を抑制するために、多孔質な金属酸化物粒子を用いることが好ましい。多孔質な金属酸化物粒子としては、前述の多孔質シリカ粒子や多孔質アルミノシリケート粒子を好ましく用いることができる。

【0112】

また、無機素材で被覆された粒子としては、例えば、ポリメチルメタアクリレートやポリスチレンといった有機粒子を芯材とし、芯材粒子よりも粒径の小さな無機粒子で被覆した粒子が挙げられる。無機粒子の粒径としては、芯材粒子の 1/10～1/100 程度であることが好ましい。また、無機粒子としては、同様にシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなど、公知の金属酸化物粒子を用いることができる。被覆方法としては、種々の公知の方法を用いることができるが、ハイブリダイザのような空気中で芯材粒子と被覆材粒子とを高速に衝突させて

芯材粒子表面に被覆材粒子を食い込ませて固定、被覆する乾式の被覆方法を好ましく用いることができる。

【0113】

また、有機粒子の芯材を金属メッキした粒子も用いることができる。このような粒子としては、例えば、樹脂粒子に金メッキを施した積水化学工業社製の「ミクロパールAU」等が挙げられる。

【0114】

粒径は $1\mu\text{m}$ 以上でかつ、親水性マトリクス構造の平均膜厚に対して本発明で規定する式(1)の関係を満足することが必要であるが、 $1\sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、 $1.5\sim 8\mu\text{m}$ がより好ましく、 $2\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0115】

粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、画像形成の解像度の低下や、ブランクセット汚れの劣化が生じる懸念がある。本発明では、粒径が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の添加量としては、本発明に係る表面形態パラメータを満足するように適宜調整されるが、親水性層全体の $1\sim 50$ 質量%であることが好ましく、 $5\sim 40$ 質量%であることがより好ましい。親水性層全体としては、有機樹脂やカーボンブラック等の炭素を含有する素材の含有比率が低いことが親水性を向上させるために好ましく、これらの素材の合計が9質量%未満であることが好ましく、5質量%未満であることがより好ましい。

【0116】

〔下層〕

本発明において下層を設ける場合には、下層に用いる素材としては、親水性層と同様の素材を用いることができる。ただし、下層は多孔質であることの利点が少なく、また、より無孔質である方が塗膜強度が向上するといった観点から、親水性マトリクス構造を形成する多孔質化材の含有量は、親水性層よりも少ないことが好ましく、含有しないことがより好ましい。

【0117】

下層で用いる粒径が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の添加量としては、本発明に係る表面形態パラメータを満足するように適宜調整されるが、下層全体の $1\sim 50$ 質量%で

あることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましい。

【0118】

下層全体としても親水性層と同様に、有機樹脂やカーボンプラック等の炭素を含有する素材の含有比率が低いことが親水性を向上させるために好ましく、これらの素材の合計が9質量%未満であることが好ましく、5質量%未満であることがより好ましい。

【0119】

〔基材〕

本発明で用いることのできる基材としては、平版印刷版材料の基板として使用される公知の材料を使用することができる。例えば、金属板、プラスチックフィルム、ポリオレフィン等で処理された紙、上記材料を適宜貼り合わせた複合基材等が挙げられる。基材の厚さとしては、印刷機に取り付け可能であれば特に制限されるものではないが、50～500 μ mのものが一般的に取り扱いやすい。

【0120】

金属板としては、鉄、ステンレス、アルミニウム等が挙げられるが、比重と剛性との関係から特にアルミニウムが好ましい。アルミニウム板は、通常その表面に存在する圧延・巻取り時に使用されたオイルを除去するためにアルカリ、酸、溶剤等で脱脂した後使用される。脱脂処理としては特にアルカリ水溶液による脱脂が好ましい。また、塗布層との接着性を向上させるために、塗布面に易接着処理や下塗り層塗布を行うことが好ましい。例えば、ケイ酸塩やシランカップリング剤等のカップリング剤を含有する液に浸漬するか、液を塗布した後、十分な乾燥を行う方法が挙げられる。陽極酸化処理も易接着処理の一種と考えられ、使用することができる。また、陽極酸化処理と上記浸漬または塗布処理を組合わせて使用することもできる。また、公知の方法で粗面化されたアルミニウム板を使用することもできる。

【0121】

プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、セルロースエステル類等を挙げることができる。特に

ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。これらプラスチックフィルムは塗布層との接着性を向上させるために、塗布面に易接着処理や下塗り層塗布を行うことが好ましい。易接着処理としては、コロナ放電処理や火炎処理、プラズマ処理、紫外線照射処理等が挙げられる。また、下塗り層としては、ゼラチンやラテックスを含む層等が挙げられる。

【0122】

また、複合基材としては、上記材料を適宜貼り合わせて使用するが、塗布層を形成する前に貼り合わせても良く、また、塗布層を形成した後に貼り合わせても良く、印刷機に取り付ける直前に貼り合わせても良い。

【0123】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0124】

《基材の準備》

[基材1]

水系塗布用の下引き層が設けられた厚さ $175\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（HS74：帝人社製）を用いた。

【0125】

[基材2]

厚さ 0.24mm のアルミニウム板（材質1050、調質H16）を、 50°C の1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が $2\text{g}/\text{m}^2$ になるように溶解処理を行い水洗した後、 25°C の0.1質量%塩酸水溶液中に30秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いでこのアルミニウム板を、塩酸 $10\text{g}/\text{L}$ 、アルミを $0.5\text{g}/\text{L}$ 含有する電解液により、正弦波の交流を用いて、ピーク電流密度が $50\text{A}/\text{dm}^2$ の条件で電解粗面化処理を行った。この際の電極と試料表面との距離は 10mm とした。電解粗面化処理は10回に分割して行い、一回の処理電気量（陽極時）を $40\text{C}/\text{dm}^2$ とし、合計で $400\text{C}/\text{dm}^2$ の処理電気量（陽極時）とした。また、各回の粗面化処理の間に4秒間の休止時間を設

けた。電解粗面化後は、50℃に保たれた1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、粗面化された面のスマット含めた溶解量が 2 g/m^2 になるようにエッチングし、水洗し、次いで25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、20Vの定電圧条件で電氣量が 150 C/dm^2 となるように陽極酸化処理を行い、さらに水洗した。次いで、水洗後の表面水をスクイーズした後、70℃に保たれた1質量%の3号ケイ酸ソーダ水溶液に30秒間浸漬し、水洗を行った後に80℃で5分間乾燥し、基材2を得た。

【0126】

《平版印刷版材料の作製》

〈塗布液の作製〉

[マイクロカプセル分散液の作製]

水相成分として、PVA-205（けん化度86.5～89.0%、クラレ社製）10gを純水165gに溶解した水溶液を作製した。次に、油相成分として、ヘキサメチレンジイソシアネート10gとジエチレントリアミン2gとポリスチレン微粒子（平均粒径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ ）10gを、d-リモネン78gに溶解した。水相成分を強攪拌しながら、これに油相成分を加え、さらにホモジナイザを用いて10000rpmの回転数で乳化させた。次いで、弱い攪拌を続けながら、液温を徐々に80℃まで上げ、80℃で60分保持した後、液温を室温にまで戻して固形分40質量%のマイクロカプセルの分散液を作製した。マイクロカプセルの平均粒径は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0127】

[画像形成層塗布液の作製]

表2の組成の素材を十分に攪拌混合した後、濾過して画像形成層塗布液1～4を作製した。表2中の数字は質量部を表す。

【0128】

【表 2】

素材	画像 形成層塗布液 1	画像 形成層塗布液 2	画像 形成層塗布液 3	画像 形成層塗布液 4
カルナバワックスエマルジョン: A118 (平均粒径: 0.3 μm 、岐阜セラック社製、固形分 40 質量%)	—	—	10.5	10.5
アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸アルキル ・メタアクリル酸共重合体エマルジョン: ヨドゾール G087B (平均粒径: 90nm、日本 NSC 社製、固形分 35 質量%)	—	12	—	—
マイクロカプセル分散液 (平均粒径: 1.0 μm 、固形分 40 質量%)	11.25	—	—	—
トレハロース粉体 (林原商事社製商品名トレハ、融点 97°C) の水溶液固形分 10 質量%	12	15	15	18
光熱変換色素: ADS830WS (American DyeSource 社製)	0.3	0.3	0.3	—
純水	76.45	72.7	74.2	71.5
固形分濃度 (質量%)	6	6	6	6

【0129】

〔親水性層塗布液の作製〕

表 3 の組成の素材をホモジナイザを用いて十分に攪拌混合した後、濾過して親

水性層塗布液 1、2 を作製した。表 3 中の数字は質量部を表す。

【0130】

【表 3】

素材	親水性層 塗布液 1	親水性層 塗布液 2
コロイダルシリカ(アルカリ系): スノーテックス S (日産化学社製、固形分30質量%)	5.74	6.21
ネックレス状コロイダルシリカ(アルカリ系): スノーテックス PSM (日産化学社製、固形分20質量%)	12.92	13.97
Cu-Fe-Mn系金属酸化物黒色顔料: TM-3550ブラック粉体(大日精化工業社製、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 程度) の固形分40質量%(うち0.2質量%は分散剤)水分散物	1.75	1.75
層状鉱物粒子モンモリロナイト: ミネラルコロイド M0 (Southern Clay Products社製、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 程度) をホモジナイザで強撹拌して5質量%の水膨潤ゲルとしたもの	2.8	2.8
カルボキシメチルセルロースナトリウム (関東化学社製試薬)の4質量%の水溶液	1.75	1.75
リン酸三ナトリウム・12水 (関東化学社製試薬)の10質量%の水溶液	0.35	0.35
多孔質金属酸化物粒子シルトン AMT08 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、 平均粒径 $0.6\mu\text{m}$)	0.7	0.7
多孔質金属酸化物粒子シルトン JC-20 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、 平均粒径 $2\mu\text{m}$)	—	0.7
多孔質金属酸化物粒子シルトン JC-30 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、 平均粒径 $3\mu\text{m}$)	1.05	—
純水	72.95	71.78
固形分濃度 [質量%]	7	7

【0131】

[下層塗布液の作製]

表4の組成の素材をホモジナイザを用いて十分に攪拌混合した後、濾過して下層塗布液1を作製した。表4中の数字は質量部を表す。

【0132】

【表4】

素材	下層 塗布液1
コロイダルシリカ(アルカリ系):スノーテックス-XS (日産化学社製、固形分20質量%)	33.25
Cu-Fe-Mn系金属酸化物黒色顔料:TM-3550ブラック粉体 (大日精化工業社製、粒径0.1 μ m程度) の固形分40質量%(うち0.2質量%は分散剤)水分散物	2.5
層状鉱物粒子モンモリロナイト:ミネラルコロイドM0 (Southern Clay Products社製、平均粒径0.1 μ m程度) をホモジナイザで強攪拌して5質量%の水膨潤ゲルとしたもの	4
カルボキシメチルセルロースナトリウム (関東化学社製試薬)の4質量%の水溶液	2.5
リン酸三ナトリウム・12水 (関東化学社製試薬)の10質量%の水溶液	0.5
多孔質金属酸化物粒子シルトンJC-50 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径5 μ m)	2
純水	55.25
固形分濃度 [質量%]	10

【0133】

〈平版印刷版材料の作製〉

表2、表3、表4の塗布液を表5の組み合わせで基材上にワイヤーバーを用いて塗布した。また、この際、表5に示した各層の平均膜厚が得られるように、ワイヤーバーの番手を選択して塗布を行った。乾燥条件は、下層、親水性層は100℃、3分間で、画像形成層は55℃、3分間で行った。ただし、親水性層を有するサンプルにおいては、親水性層までの塗布、乾燥後に、60℃、24時間のエイジング処理を行った後に画像形成層の塗布を行っている。また、画像形成層

の塗布、乾燥後には、さらに40℃、48時間のエイジングを行った。

【0134】

【表5】

No.	基材	下層	下層 付量(g/m^2)	親水性層	親水性層 付量(g/m^2)	画像形成層	画像形成層付量 (g/m^2)
平版印刷版材料 1	基材 2	なし		なし		塗布液 1	0.6
平版印刷版材料 2	基材 2	なし		なし		塗布液 2	0.6
平版印刷版材料 3	基材 2	なし		なし		塗布液 3	0.6
平版印刷版材料 4	基材 1	なし		塗布液 1	2.5	塗布液 4	0.6
平版印刷版材料 5	基材 1	塗布液 1	2.5	塗布液 2	0.8	塗布液 4	0.6

【0135】

〈赤外線レーザー方式による画像形成〉

平版印刷版材料を印刷機の露光ドラムに巻付け固定した。露光には波長 830 nm、スポット径約 18 μ m のレーザービームを用い、露光エネルギーを 300 mJ/cm² とした条件で、2400 dpi、175 線で画像を形成した。露光した画像はベタ画像と 1～99% の網点画像とを含むものである。なお、本発明でいう dpi とは、2.54 cm あたりのドット数を表す。

【0136】

〈印刷方法〉

印刷装置（三菱重工業株式会社製 DAIFYA1F-1）、コート紙、湿し水（アストロマーク 3（日研化学研究所製）2 質量%）、インク（東洋インク社製 トーヨーキングハイエコー M 紅）を使用して印刷を行った。

【0137】

湿し水は供給タンクに 80 リットル作製し、印刷機の湿し水舟に供給し、湿し水舟からオーバーフローした分を回収して冷却しながら循環させて使用した。湿し水を循環する過程で濾過を行う場合には、供給タンクから湿し水舟への供給経路の途中に後述するフィルタを設置して濾過を行っている。

【0138】

《印刷評価》

[刷り出し性]

PS 版と同じ刷り出しシーケンスを用いて印刷を開始し、非画像部の地汚れがなく、95% の網点画像の目が開き、かつ、ベタ部の濃度が 1.6 以上となった印刷枚数を求めた。

【0139】

[水量ラチチュード]

500 枚の印刷後、湿し水供給量を減少させていき 90% 網点画像のカラミが発生する水供給量を求めた。水供給量は各印刷版材料に対しての適性水量を 100 としたときの割合で示した。

【0140】

(実験例 1)

露光済の平版印刷版材料 1 を用いて印刷を行った。湿し水は新たに作製したものであり、異物の混入がない状態で印刷を開始し、この時、湿し水の濾過は行わなかった。

【0141】

印刷評価としては、刷り出し性：10枚、水量ラチチュード：70であった。

次いで、湿し水供給タンク中に、画像形成層塗布液 1（平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ のマイクロカプセルを含有）を固形分換算で 60 g となるように添加し、攪拌混合した。次いで、この画像形成層塗布液 1 が混入した湿し水を用いて、濾過を行わずに露光済の印刷版材料 1 を用いて印刷を行った。

【0142】

印刷評価としては、刷り出し性：13枚、水量ラチチュード：75と若干の劣化が見られた。

【0143】

次いで、同様に画像形成層塗布液 1 が混入した湿し水を用いて濾過を行いながら露光済の印刷版材料 1 を用いて印刷を行った。濾過には日本ポール社製のウルチプリーツプロファイル 020（濾過精度としては $1.0\ \mu\text{m}$ を 90% 除去可能）を用いた。

【0144】

印刷評価としては、刷り出し性：10枚、水量ラチチュード：70で初期の性能に戻ることが確認できた。

【0145】

（実験例 2）

露光済の印刷版材料 2 を用いて印刷を行った。湿し水は新たに作製したものであり、異物の混入がない状態で印刷を開始し、この時、湿し水の濾過は行わなかった。

【0146】

印刷評価としては、刷り出し性：10枚、水量ラチチュード：70であった。

次いで、湿し水供給タンク中に画像形成層塗布液 2（平均粒径 90 nm の微粒子を含有）を、固形分換算で 60 g となるように添加し、攪拌混合した。

【0147】

次いで、この画像形成層塗布液2が混入した湿し水を用いて、濾過を行わずに露光済の印刷版材料2を用いて印刷を行った。

【0148】

印刷評価としては、刷り出し性：20枚、水量ラチチュード：80と劣化が見られた。

【0149】

次いで、同様に画像形成層塗布液2が混入した湿し水を用いて、濾過を行いながら露光済の印刷版材料2を用いて印刷を行った。濾過には日本ボール社製のウルチプリーツプロファイル020（濾過精度としては1.0 μm を90%除去可能）を用いた。

【0150】

印刷評価としては、刷り出し性：18枚、水量ラチチュード：80で初期の性能には戻らなかった。

【0151】

次に、フィルタを日本ボール社製の平膜式クロスフロー方式の限外濾過膜を用いたフィルタに変更した。同様に画像形成層塗布液2が混入した湿し水を用いて、濾過を行いながら露光済の印刷版材料2を用いて印刷を行った。

【0152】

印刷評価としては、刷り出し性：10枚、水量ラチチュード：70で初期の性能に戻ることが確認できた。

【0153】

（実験例3）

露光済の印刷版材料3を用いて印刷を行った。湿し水は新たに作製したものであり、異物の混入がない状態で印刷を開始し、この時、湿し水の濾過は行わなかった。

【0154】

印刷評価としては、刷り出し性：10枚、水量ラチチュード：70であった。
次いで、湿し水供給タンク中に画像形成層塗布液1（平均粒径0.3 μm の微

粒子を含有)を固形分換算で60gとなるように添加し、攪拌混合した。次いで、この画像形成層塗布液3が混入した湿し水を用いて、濾過を行わずに露光済の印刷版材料3を用いて印刷を行った。

【0155】

印刷評価としては、刷り出し性：15枚、水量ラチチュード：75と若干の劣化が見られた。

【0156】

次いで、同様に画像形成層塗布液3が混入した湿し水を用いて、濾過を行いながら露光済の印刷版材料3を用いて印刷を行った。濾過にはキュノ社製のゼータ電位による吸着濾過能力を有するフィルタ、ゼータプラス90S（濾過精度としては0.1～0.2 μ mを除去可能）を用いた。

【0157】

印刷評価としては、刷り出し性：10枚、水量ラチチュード：70で初期の性能に戻ることが確認できた。

【0158】

さらに、この条件で露光済の印刷版材料4を用いて印刷を行った。

印刷評価としては、刷り出し性：10枚、水量ラチチュード：70で良好であった。

【0159】

次いで、同様にこの条件で露光済の印刷版材料5を用いて印刷を行った。

印刷評価としては、刷り出し性：10枚、水量ラチチュード：70で良好であった。

【0160】

このように、本発明に係る印刷方法を用いることで、印刷機上現像された画像形成層の一部が湿し水に混入して蓄積された場合であっても、安定した印刷条件を維持することが可能となることがわかる。

【0161】

【発明の効果】

本発明により、湿し水を循環して使用しても、安定した印刷条件を維持するこ

とが可能な印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 湿し水を循環して使用しても、安定した印刷条件を維持することが可能な印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法を提供すること。

【解決手段】 基材上に画像形成層を有する印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法において、該画像形成層の少なくとも一部は湿し水若しくは湿し水とインクで除去可能であり、且つ、印刷中に湿し水をフィルタを用いて濾過しながら循環して使用することを特徴とする印刷機上現像が可能な平版印刷版材料を用いた印刷方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-013269
受付番号	50300095367
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 1月23日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月22日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 1 3 2 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカ株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社

3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社